

10.63.081  
08.19.2003

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-052861

(43)Date of publication of application : 23.02.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

(21)Application number : 11-224065

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 06.08.1999

(72)Inventor : FUJITA YOSHIMASA  
KAWASE NORITAKA**(54) COATING LIQUID FOR FORMING ORGANIC LAYER IN ORGANIC LED DISPLAY AND MANUFACTURE OF ORGANIC LED DISPLAY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic LED display with excellent electrical characteristics, by flattening the surface shape of a film made by an ink-jet printer mode, and eliminating a boundary face in an organic layer.

**SOLUTION:** In the case of an organic LED display having an organic layer made up of a luminous layer, or of a luminous layer and a charge transfer layer, this coating liquid for organic layer formation is made up of an organic material necessary for forming the organic layer, or its precursor and a solvent, it has a vapor pressure of 10 mm Hg or less at 20° C in the solvent, and it includes at least one kind of low-volatility liquid solvent having a boiling point not higher than the quality-changing temperature of the organic material or not higher than the transition temperature of the precursor. The method for manufacturing this organic LED display includes a process for forming by an ink-jet mode at least one layer of coating film out of the coating liquid for organic layer formation for an organic LED display, and a process for forming an organic layer by heating and drying the coating film at a temperature not lower than the boiling point of a liquid organic solvent included in the coating liquid and having low volatility at ordinary temperatures.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-52861

(P2001-52861A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

3 K 0 0 7

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-224065

(22)出願日

平成11年8月6日(1999.8.6)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 藤田 悦昌

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 川瀬 徳隆

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

Fターム(参考) 3K007 AB04 AB15 AB18 BA06 CA01

CB01 DA01 DA06 DB03 EB00

FA01

(54)【発明の名称】 有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液及び有機LEDディスプレイの製造法

(57)【要約】

【課題】 インクジェットプリンター方式で作製した膜の表面形状を平坦化し、有機層内での界面をなくすことで電気的特性の優れた有機LEDディスプレイを得ることを課題とする。

【解決手段】 発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機LEDディスプレイの有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液をインクジェット方式により塗布して少なくとも1層の塗膜を形成する工程と、塗液中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して有機層を形成する工程を含む有機LEDディスプレイの製造方法により上記課題を解決する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機LEDディスプレイの有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液。

【請求項2】 低揮発性の液状の溶媒が、有機材料の融点以下の沸点を有する請求項1に記載の塗液。 10

【請求項3】 有機層が多層積層膜からなる場合、低揮発性の液状の溶媒が、各層を形成する有機材料の変質温度又は、前駆体の変換温度の内の最も低い温度以下の沸点を有する請求項1に記載の塗液。

【請求項4】 低揮発性の液状の溶媒が、各層を形成する有機材料の融点のうち最も低い温度以下の沸点を有する請求項3に記載の塗液。

【請求項5】 低揮発性の液状の溶媒が、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、1-プロパノール、オクタン、ノナン、デカン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン又はo-キシレンである請求項1～4のいずれか1つに記載の塗液。 20

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1つに記載の有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を、インクジェット方式により吐出して少なくとも1層の塗膜を形成する工程と、塗液中の低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して有機層を形成する工程を含む有機LEDディスプレイの製造方法。 30

【請求項7】 加熱乾燥が、有機材料の変質温度以下又は、前駆体の変換温度以上で行われる請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】 加熱乾燥が、有機材料の変質温度以下で行われる請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】 有機LEDディスプレイが有機材料からなる有機層を2層有し、その内の少なくとも1層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する2層の有機材料の融点のうち高い方の融点以下の温度で行われる請求項6～8のいずれか1つに記載の製造方法。

【請求項10】 有機LEDディスプレイが有機材料からなる有機層を3層以上有し、その内の少なくとも1層をインクジェット方式により形成する場合、加熱乾燥が、互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い 40 50

方の融点を、他の互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と比較して、最も低い融点以下の温度で行われる請求項6～8のいずれか1つに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液及び有機LEDディスプレイの製造法に関する。更に詳しくは、本発明は、インクジェット方式による有機LEDディスプレイの製造に関し、ノズルでの目詰まりを防止し、連続して安定的に有機LEDディスプレイを得ることができる有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液及びその塗液を用いた有機LEDディスプレイの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、発光層形成用の材料として高分子材料を用いた有機LEDディスプレイの作製にはスピンコート法が用いられていた。この方法は、発光層のパターニングが不可能であるため、この方法を実際のフルカラー表示パネルの作製方法に適用した例は報告されていない。しかし、近年、パターニングを行うためのひとつの方法として、3原色を発光する発光層を、インクジェット方式により作製する方法が提案された（特開平10-12377号公報、特開平10-153967号公報、特開平11-54270号公報、特開平11-54272号公報、Appl. Phys. Lett. 72, 519, 1998, Appl. Phys. Lett. 72, 2660, 1998）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来は高分子材料を溶解させる溶媒として、一部水が使用されているが、大部分は、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノールのような揮発性の高い溶剤が使用されている。そのため、これらの溶媒を用いてインクジェット方法により、画素を形成した場合、吐出後すぐに高分子材料が乾燥してしまう。その結果、平坦な膜が形成されず、有機LEDディスプレイに発光ムラを生じさせるといった問題が生じる。また、複数回塗液を吐出させることにより層を形成する場合、上記と同様の原因により層内部で界面ができ、その結果、電気的特性が劣化するといった問題が生じる。

【0004】従来のインクジェット方式による印刷の分野では、低蒸気圧の溶剤を混合することをこの問題の対策としている。このような低蒸気圧の溶剤は沸点が高いことが知られている。この溶剤は、従来の印刷の場合には、紙に溶剤が染み込むため、残留溶剤の存在は問題とならない。しかし、有機LEDディスプレイの作製においては、ガラス等の基板上に塗液を吐出するため、残留溶媒は素子特性の劣化の原因となる。このため、有機LEDディスプレイの作製時には、残留溶剤を完全に除去する必要が生じる。そのため加熱乾燥により溶剤を飛ばす必要が生ずる（特開平11-54272号公報）。し



かし、この特許においては乾燥温度を120℃以下にしており、このような温度では低揮発性の溶媒を完全に除去することは不可能である。

【0005】また、この様な溶剤を高温で加熱乾燥により除去する際、高分子材料にも熱が加えられることとなる。その結果、高分子材料の分解、変質等による素子の破壊、劣化が生じるという問題があった。更に、高分子材料からなる多層膜を形成した際に、加熱乾燥される層とこの層に接する層間で材料同士が混合することにより、素子特性の劣化が引き起こされるという問題もあった。

【0006】更に、インクジェット方式を用いて有機LEDディスプレイを作製する場合、ノズルで目詰まりを起こすという問題が生じていた。目詰まりの解決方法として、吉森らは、イソプロピルアルコールを溶媒中に混入する方法を提案している(第59回応用物理学学会学術講演会, 16p-YH-15)。しかし、この方法でも、完全に目詰まりを防止することはできなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を鑑み、鋭意検討を行った結果、特定の性質の有機溶媒を含む有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を用い、インクジェット方式で有機層を形成することで、表面形状を平坦化することができ、層内部での界面の形成を防止でき、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となることを見い出した。また、塗液を用いて形成した塗膜を、所定の加熱乾燥工程に付すことで素子の破壊及び劣化を引き起こさないで残留溶媒を完全に除去すること、更には発光ムラを解消することが可能であることを見い出した。

【0008】かくして本発明によれば、発光層、又は発光層と電荷輸送層とからなる有機層を有する有機LEDディスプレイの有機層を形成するのに必要な有機材料又はその前駆体と溶媒とからなり、溶媒中に20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有し、有機材料の変質温度以下又は前駆体の変換温度以下の沸点を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含むことを特徴とする有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液が提供される。更に本発明によれば、上記有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液を、インクジェット方式により吐出して少なくとも1層の塗膜を形成する工程と、塗液中の低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で、塗膜を加熱乾燥して有機層を形成する工程を含む有機LEDディスプレイの製造方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を説明する。まず、本発明の対象の有機LEDディスプレイは、例えば図1に示す如き構成を有している。図1の有機LEDディスプレイは、基板1上に、第1電極2、発光に寄与する有機層3及び第2電極4がこの順で形成された構成を有し

ている。

【0010】有機層3は、少なくとも1層の発光層を有している。より詳しくは、発光層の単層構造、あるいは、電荷輸送層と発光層の多層構造であってもよい。ここで、電荷輸送層及び発光層自体も多層構造を有してもよい。ここで、本発明の有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液は、有機層中の少なくとも1層を形成するために使用される。

【0011】本発明の有機LEDディスプレイの有機層形成用塗液は、発光層形成用塗液と電荷輸送層形成用塗液に大別できる。ここで、発光層形成用塗液には、発光層形成用の導電性、蛍光性又はその両方の性質を有する有機材料又はその前駆体を、低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種含む溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【0012】上記性質を有する溶媒を含むことで、塗液を基板、電極又は有機膜上に吐出した後でも、塗液はウェット状態を保ち続けることが可能となる。その結果、平坦な膜を形成することができ、発光ムラを解消することが可能となる。また、吐出した塗液と接するように、更に塗液を吐出した際に、先に吐出した塗液と後に吐出した塗液とをウェット状態で混じり合わせることができ、そのため従来膜内に生じていた界面の形成を防ぐことができる。よって、電気特性の劣化を防止することが可能となる。

【0013】上記性質を有する溶媒を含むことで、塗液の揮発性が低下し、その結果、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となる。また、溶媒は、有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度以下の沸点を有することが好ましい。ここで、変質温度とは、有機材料をある温度まで過熱し、冷却した際に、有機材料の特性が変わってしまう温度のことである。例えば、酸化温度、分解温度等が挙げられる。一方、変換温度とは、前駆体が、目的の有機材料に変換するときの温度である。例えば、イオン性のチオフェン環の置換基を有する非共役系高分子が、共役系高分子に変換する時の温度等が挙げられる。

【0014】上記沸点を持つ溶媒を用い、有機材料の変性温度以下又は前駆体の変換温度以上、及び前記低揮発性の溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥することで、有機材料に分解、変質等の熱的ダメージを与えることなく、加熱乾燥により膜中の残留溶媒を完全に乾燥除去することが可能となる。その結果、残留溶媒に伴う電気的特性の劣化を防止できる。

【0015】また、好ましくは有機材料の融点以下、及び前記低揮発性の液状の溶媒の沸点以上の温度で加熱乾燥することがよい。これにより有機材料の熱的ダメージを完全に防止することができる。また、有機層が多層積層膜からなる場合、有機溶媒の沸点が、各層を形成する有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度の内、最も低い温度以下であれば、より低温で残留溶媒を完全除去す





ることが可能となる。有機材料又はその前駆体としては、有機LEDディスプレイの有機層用の高分子発光材料又は前駆体、もしくは、有機LEDディスプレイの有機層用の公知の低分子発光材料等が挙げられる。

【0016】高分子発光材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PFO、ポリ（ジアルキルフルオレン）（PDAF）、RO-PP、CN-PPP、ポリ〔2, 5-ビス〔2-（N, N, N-トリエチルアンモニウム）エトキシ〕-1, 4-フェニレン-オルト-1, 4-フェニレン〕ジプロマイド（PPP-NEt<sub>3</sub><sup>+</sup>）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2'-エチルヘキシルオキシ）-パラフェニレンビニレン（MEH-PPV）、ポリ〔5-メトキシ（2-プロポキシサルフォニド）-1, 4-フェニレンビニレン〕（MPS-PPV）、ポリ〔2, 5-ビスヘキシルオキシ-1, 4-フェニレン（1-シアノビニレン）〕（CN-PPV）、ポリアルキルチオフェン（PAT）等が挙げられる。

【0017】低分子発光材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、テトラフェニルブタジエン（TPB）、クマリン、ナイルレッド、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。塗液には、導電性及び蛍光性のない高分子材料が含まれていてもよい。例えば、ポリカーボネート（PC）、ポリメタクリレート（PMMA）等が挙げられる。

【0018】また、必要に応じてpH調整剤、粘度調整剤、浸透促進剤等の添加剤、有機LED用、有機光導電体用の公知のホール輸送材料（例えば、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ビス（フェニル）ベンジジン（TPD）、N, N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（NPD）等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない）、電子輸送材料（例えば、オキサジアゾール誘導体（OXO）、アルミキノリール錯体（Alq<sub>3</sub>）等があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない）等の電荷輸送材料、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。

【0019】また、有機材料又はその前駆体を溶解もしくは分散させる溶媒には、20℃で10mmHg以下の蒸気圧を有する常温で低揮発性の液状の溶媒が少なくとも1種含まれている。そのような有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモエチルエーテル、グリセリン等の多価アルコール及びその誘導体、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド化合物、シクロヘキサノンのような脂環族ケトン、1-プロパノールのような脂肪族アルコール、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、o-

ジクロロベンゼン、o-キシレン等のベンゼン誘導体が挙げられる。これら有機溶媒は、1種で又は複数種組合わせて使用することができる。

【0020】また、上記溶媒には、20℃での蒸気圧が10mmHgより大きな有機溶媒が含まれていてもよい。そのような有機溶媒としては、メタノール、ジクロロメタン、ベンゼン等が挙げられる。また、蒸気圧が大きな有機溶媒は、その使用量が、溶媒中で80重量%以下であることが好ましい。ここで、溶媒中の発光層形成用の有機材料又はその前駆体の添加量は、使用する溶媒及び材料によっても相違するが、10～0.01重量%の範囲であることが好ましい。0.01重量%未満の場合、粘度が低すぎるので好ましくなく、10重量%以上の場合、粘度が高すぎるので好ましくない。

【0021】次に、電荷輸送層形成用塗液としては、電荷輸送層形成用の導電性、蛍光性又はその両方の性質を有する有機材料又はその前駆体を、少なくとも20℃での蒸気圧が10mmHg以下である有機溶媒を含む溶媒に溶解又は分散させた塗液を用いることができる。

【0022】有機材料及びその前駆体としては、有機LED用、有機光導電体用の公知の高分子電荷輸送材料又はその前駆体、もしくは、有機LED用、有機光導電体用の公知の低分子電荷輸送材料が挙げられる。高分子電荷輸送材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PPV、ポリナフタレンビニレン（PNV）、ポリアニリン（PANI）、3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDT）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、ポリビニルカルバゾール（PVCz）、ポリTPD、ポリオキサジアゾール誘導体（ポリOXZ）等が挙げられる。高分子電荷輸送材料の前駆体としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、PPVの前駆体（Pre-PPV）、PNVの前駆体（Pre-PNV）等が挙げられる。

【0023】低分子電荷輸送材料としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、TPD、NPD、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。塗液には、導電性及び蛍光性のない高分子材料が含まれていてもよい。例えば、PC、PMMA等が挙げられる。また、必要に応じてpH調整剤、粘度調整剤、浸透促進剤等の添加剤、アクセプター、ドナー等のドーパント等を添加してもよい。溶媒には、上記発光層形成用塗液で挙げた有機溶媒をいずれも使用することができる。

【0024】ここで、溶媒中の電荷輸送層形成用の有機材料又はその前駆体の添加量は、使用する溶媒及び材料によっても相違するが、10～0.01重量%の範囲であることが好ましい。0.01重量%未満の場合、粘度が低くなりすぎるので好ましくなく、10重量%以上の場合、粘度が高くなりすぎるので好ましくない。また、図1の有機LEDディスプレイには、各画素の発光層の重なり、膜厚分布を考慮すると、各画素間に隔壁5を形



成したほうが好ましい。更に、コントラストの観点から、基板の外側には、偏光板 7 が設けられていることが好ましい。更にまた、信頼性の観点からは、有機 LED 素子の第 2 電極上には、封止膜又は封止基板 6 を設けることが好ましい。

【0025】図 1 の有機 LED の基板 1 としては、特に限定されず公知の材料をいずれも使用することができる。例えば、石英基板、ガラス基板、プラスチック基板等が挙げられる。また、有機層 3 は、1 層又は複数層からなり、その内の少なくとも 1 層が、本発明による有機 LED ディスプレイの有機層形成用塗液を用いて形成される。

【0026】次に、基板及び第 1 電極が透明である場合は、有機層からの発光は、基板側から放出されるので、発光効率を高めるため、第 2 電極が反射電極であること、又は、第 2 電極上に反射膜を有することが好ましい。逆に、第 2 電極を透明材料で構成して、有機層からの発光を第 2 電極側から放出させることもできる。この場合には、第 1 電極が反射電極であること、又は、第 1 電極と基板との間に反射膜を有することが好ましい。

【0027】ここで、透明電極としては、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO 等の透明材料を使用することができる。反射電極としては、アルミニウム、カルシウム等の金属、マグネシウム-銀、リチウム-アルミニウム等の合金、マグネシウム/銀のような金属同士の積層膜、フッ化リチウム/アルミニウムのような絶縁体と金属との積層膜等を使用することができる。更に、反射膜としては、公知の金属膜を使用することができる。

【0028】隔壁 5 は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。また、隔壁の材質としては、本発明の有機層に対して、不溶又は難溶であることが好ましい。また、ディスプレイとしての表示品位を上げる目的で、ブラックマトリクス用の材料を用いることがより好ましい。

【0029】次に、各画素に対応した第 1 電極間と第 2 電極間の接続方法について説明する。第 1 電極又は第 2 電極は、図 2 に示すように、それぞれの画素に独立の電極としてもよい。図 2 中、1 は基板、2 は第 1 電極、4 は第 2 電極を意味する。また、図 3 に示すように、有機層に対応したストライプ状の第 1 電極と第 2 電極が、共通の基板上で互いに直交するように構成してもよい。更に、図 4 に示すように、第 1 電極又は第 2 電極が、薄膜トランジスタ (TFT) を、介して共通の電極 (ソースバスライン、ゲートバスライン) に接続されていてもよい。図 4 中、11 は TFT、12 はソースバスライン、13 はゲートバスラインを意味する。次に、有機 LED ディスプレイの発光層の配置について説明する。

【0030】本発明の有機 LED ディスプレイは、図 5 に示すように、ディスプレイの各部分が異なる発光色を持つエリアから構成されていてもよい。なお、図 5 は、

図 2 の第 1 電極上に発光層を配置した例である。図中、8 は赤色発光画素、9 緑色発光画素、10 青色発光画素を意味している。

【0031】図 5 の構成以外にも、図 6 (a) に示すように、有機層が、マトリクス状に配置され、そのマトリクス状に配置された有機層が、好ましくは、各々が赤色 (R) 発光画素 8、緑色 (G) 発光画素 9、青色 (B) 発光画素 10 から構成されていてもよい。また、図 6 (a) の画素の配列に代えて、図 6 (b) 及び図 6 (c) に示すような配列でもよい。更に、図 6 (d) に示すように、赤色 (R) 発光画素、緑色 (G) 発光画素、青色 (B) 発光画素の割合を 1 : 1 : 1 の比以外の比にしてもよい。また更に、各画素の発光面積は同一であっても、異なってもよい。なお、図 6 (a) はストライプ配置、図 6 (b) はモザイク配置、図 6 (c) はデルタ配置、図 6 (d) はスクウェア配置と称される。

【0032】次に、本発明による有機層の形成法について説明する。図 7 に示すように、本発明では、有機層をインクジェット方式により形成することが好ましい。図 7 中、14 はインクジェットプリンターヘッドを意味する。ここで、本発明をみたす有機層が発光層の場合、第 1 電極上又は電荷輸送層上に発光層形成用塗液を吐出することで形成することができる。また、本発明をみたす有機層が電荷輸送層の場合、第 1 電極上、電荷輸送層上又は発光層上に電荷輸送層形成用塗液を吐出することで形成することができる。

【0033】なお、本発明では、有機層のうち少なくとも 1 層がインクジェット方式により形成されていさえすれば、他の層はどのような方法で形成してもよい。他の層の形成方法は、本発明の方法でもよく、公知の方法 (例えば、真空蒸着法等のドライプロセスや、ディップコート、スピンコート法等のウェットプロセス) でもよい。ここで、有機層が多層積層膜からなる有機 LED ディスプレイを作製する場合には、接する膜間での材料の混合を防ぐため、後に作製する層に使用する溶媒は先に形成してある層を溶解させないものを使用することが好ましい。

【0034】次に、1 画素を形成する際には、1 液のみの吐出でもよいし、図 8 に示すように多液を同一の場所に吐出させてもよいし、図 9 に示すように異なる場所に吐出させてよい。塗液を吐出するノズルは、各発光色で異なるノズルを用いることが好ましい。更に、1 つの発光色でも、製造速度を考えると複数のノズルを用いることが好ましい。また、液の吐出方式としては、作製する有機 LED ディスプレイの発光色の配置により、コンティニアスタイプでもよいし、オンデマンドタイプでもよい。また更に、熱による有機発光材料又はその前駆体を、溶解又は分散した塗液の変質を防ぐためピエゾ方式が好ましい。加熱乾燥は、本発明の条件を満たしさえす



れば、1層毎に行ってもよいし、多層膜を形成した後に  
行ってもよいし、陰極を形成した後にしてもよい。

【0035】具体的には、有機層が1層からなる場合  
においては、溶媒中に含まれる常温で低揮発性の有機溶媒  
の沸点以上の温度で加熱乾燥する必要がある。更に、溶  
媒の内で沸点の最も高い溶媒の沸点以上で加熱乾燥する  
ことが好ましい。特に、溶媒の内で沸点の最も高い溶媒  
の沸点以上、かつ、有機材料の変質温度以下で加熱乾燥  
を行うことがより好ましい。更に、溶媒の内で沸点の最も  
高い溶媒の沸点以上、かつ有機材料の融点以下で行う  
ことがより好ましい。

【0036】加熱乾燥は、大気下、不活性ガス下で行  
ってもよい。この内、材料の酸化を防ぐために不活性ガス  
下で行うことがより好ましい。また、大気圧下で行って  
もよいが、減圧下で行ってもよい。また、有機層が、互  
いに接する2層から構成されている場合は、加熱乾燥の  
温度を、2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い  
方の融点以下にすることが好ましい。これにより層間  
での材料の混合を防ぐことが可能となり、その結果、素子  
の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0037】更に、有機層が、3層以上から構成され  
ている場合は、層が接する界面が複数個存在することとな  
る。そのため、加熱乾燥の温度は、互いに接する2つの  
層の有機材料の融点の内、高い方の融点を比較して、最も  
低い融点以下にすることが好ましい。これにより層間  
での材料の混合を防ぐことが可能となり、その結果、素子  
の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0038】具体的には、例えば、2層構造の場合、ITO  
上に200℃の融点、160℃の融点を持つ有機材料を積層し  
た場合は、接する2つの層を形成する有機材料の融点の  
うち高い方の融点とは200℃である。従って、加熱乾燥  
の温度は200℃以下となる。3層構造の場合、ITO上に180  
℃の融点、200℃の融点、160℃の融点を持つ有機材料を  
積層した場合は、互いに接する層を構成する有機材料と  
は、180℃の融点の有機材料と200℃の融点を持つ有  
機材料、200℃の融点を持つ有機材料と160℃の融  
点を持つ有機材料のことである。互いに接する2つの層  
(180℃と200℃、200℃と160℃)を形成する有機材  
料の融点のうち高い融点とは、200℃と200℃である。従  
って、加熱乾燥の温度は200℃以下となる。

【0039】しかし、同じ3層構造でも、ITO上に180℃  
の融点、160℃の融点、200℃の融点を持つ有機材料を積  
層した場合は、互いに接する層を構成する有機材料と  
は、180℃の融点の有機材料と160℃の融点を持つ有機材  
料、160℃の融点を持つ有機材料と200℃の融点を持つ有  
機材料のことである。互いに接する2つの層(180℃と160  
℃、160℃と200℃)を形成する有機材料の融点のうち  
高い融点とは、180℃と200℃である。従って、この内の  
低い融点とは180℃となり加熱乾燥の温度は180℃以下と  
なる。

#### 【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明  
するが、本発明はこれら実施例により限定されるものでは  
ない。

(実施例1) 20×50mmで、150nmの膜厚を持つITO付き  
ガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、4mm  
ピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ  
電極を作製した。

【0041】次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコ  
ール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄  
と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO<sub>2</sub>プラズマ処  
理に付した。次に、PC0.6g、NPD0.14g、TPB0.12g及びP  
BD0.14gを、クロロベンゼン9gに溶かして、緑色発光層  
形成用塗液を作製した。次に、前記塗液を用い市販のイン  
クジェットプリンターにてガラス基板上に100nmの発  
光層を形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を  
発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅2mm、  
ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法に  
より形成することで有機LEDディスプレイを得た。得  
られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用い  
て封止した。

【0042】(比較例1)クロロベンゼンの代わりにジ  
クロロメタン9gを用いたこと以外は実施例1と同様に  
して有機LEDディスプレイを得た。

【0043】(実施例2)発光層形成後に60℃で30分間  
加熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして有機  
LEDディスプレイを得た。

【0044】(実施例3)発光層形成後に150℃で30分  
間加熱処理を行ったこと以外は実施例1と同様にして有  
機LEDディスプレイを得た。

【0045】(実施例4)クロロベンゼンの代わりに  
ジクロロベンゼン9gを用いたこと以外は実施例1と同  
様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0046】(実施例5)発光層形成後に100℃で30分  
間加熱処理を行ったこと以外は実施例4と同様にして有  
機LEDディスプレイを得た。

【0047】(実施例6)発光層形成後に190℃で30分  
間加熱処理を行ったこと以外は実施例4と同様にして有  
機LEDディスプレイを得た。

【0048】(実施例7)発光層形成後に360℃で30分  
間加熱処理を行ったこと以外は実施例4と同様にして有  
機LEDディスプレイを得た。

【0049】(実施例8) 20×50mmで、150nmの膜厚  
を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に  
付して、4mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO  
透明ストライプ電極を作製した。

【0050】次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコ  
ール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄  
と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO<sub>2</sub>プラズマ処  
理に付した。次に、PC0.8g及びNPD0.2gをクロロベンゼ



ン9gに溶かして正孔輸送層形成用塗液を作製した次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて80nmの正孔輸送層をガラス基板上に形成した。次に、ポリエチレンオキシド0.6g、NPD0.14g、C60.12g、PBD0.14gを $\alpha$ -キシレン9gに溶かして発光層形成用塗液を作製した

【0051】次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて60nmの発光層を正孔輸送層上に形成した。次に、PC0.8g及びPBD0.2gをクロロベンゼン9gに溶かして電子輸送層形成用塗液を作製した次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて80nmの電子輸送層を発光層上に形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を電子輸送層上に形成し、陰極として、厚さ0.2 $\mu$ m、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【0052】（実施例9）電子輸送層形成後に190℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例8と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0053】（実施例10）電子輸送層形成後に250℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例8と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0054】（実施例11）20×50mmで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、4mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO<sub>2</sub>プラズマ処理に付した。

【0055】次に、Pre-PPV0.01gをメタノールとシクロヘキサノールの70:30（重量比）の混合溶媒9.99gに溶かして緑色発光層形成用塗液を作製した。次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて100nmの発光層をガラス基板上に形成した。次に、窒素雰囲気下で180℃で2時間加熱処理し、Pre-PPVをPPVに変換した。次に、発光層上に真空蒸着法によりAlq<sub>3</sub>を60nm積層し、電子輸送層とした。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を電子輸送層上に形成し、陰極として、厚さ0.2 $\mu$ m、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することにより有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【0056】（比較例2）メタノールとシクロヘキサノールの混合溶媒の代わりに、メタノール9.99g用い

たこと以外は実施例11と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0057】（実施例12）メタノールとシクロヘキサノールの混合溶媒の代わりに、メタノールとグリセリンの70:30の混合溶媒を9.99g用いたこと以外は実施例11と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0058】（実施例13）20×50mmで、150nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法に付して、4mmピッチで2mm幅の3本の陽極としてのITO透明ストライプ電極を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO<sub>2</sub>プラズマ処理に付した。次に、3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン（以下、PEDTと略す。）1gをメタノール9gに溶かした液を用いてスピンコート法により、60nmの正孔輸送層をガラス基板上に形成した。

【0059】次に、PAT0.01gを $\alpha$ -キシレン9.99gに溶かして赤色発光層形成用塗液を作製した。次に、前記塗液を用い市販のインクジェットプリンターにて100nmの発光層を正孔輸送層上に形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2 $\mu$ m、幅2mm、ピッチ2mmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。

【0060】（比較例3） $\alpha$ -キシレンの代わりに、ベンゼンを9.99g用いたこと以外は実施例13と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0061】（比較例4）発光層形成後に140℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は比較例3と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0062】（実施例14）発光層形成後に160℃で30分間加熱処理を行ったこと以外は実施例13と同様にして有機LEDディスプレイを得た。

【0063】以上の実施例により作製したディスプレイに直流電圧を印加したときの200mA/cm<sup>2</sup>での、電気的特性としての輝度を測定した。得られた結果を表1に示す。また、以上の実施例により作製した塗液を使用して、インクジェットプリンターにより吐出試験を行った結果も合わせて表1に示す。なお、吐出試験の評価基準は、○を100回で吐出不良が生じなかったものとし、×を100回未満で吐出不良が生じたものとした。

【0064】

【表1】





	有機溶媒			有機材料等		加熱温度 (℃)	電気特性 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	吐出 試験
	有機溶媒	沸点 (℃)	蒸気圧 (mmHg)	有機材 料等	融点/ 変質温度 (℃)			
実施例 1	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	—	24	○
比較例 1	ジクロロメタン	40	356	PC	210/330	—	24	×
実施例 2	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	60	64	○
実施例 3	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	150	166	○
実施例 4	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	—	24	○
実施例 5	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	100	60	○
実施例 6	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	190	152	○
実施例 7	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	360	40	○
実施例 8	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	—	178	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 9	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	190	340	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 10	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	250	140	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 11	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	1200	○
比較例 2	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	300	×
実施例 12	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	250	○
	グリセリン	290	0.000006					
実施例 13	o-キシレン	142	4.87	PAT	>300	—	170	○
実施例 14	o-キシレン	142	4.87	PAT	>300	160	350	○
比較例 3	ベンゼン	80	75.2	PAT	>300	—	160	×
比較例 4	ベンゼン	80	75.2	PAT	>300	140	180	×

表1から、10mmHg以下の20℃での蒸気圧の溶媒を使用した塗液は、ノズルでの目詰まりが生じず、インクジェットプリンター方式に使用するのに適していることが分かった。また、実施例1と比較例1、実施例13と比較例3を比較すると、輝度を劣化させることなくインクジェットプリンタ方式で発光層を形成できることが分かった。

【0065】更に、実施例2と3、実施例4～7、実施例8と9、実施例13と14とを比較すると、有機材料の変質温度以下で加熱乾燥を行うことで、輝度を向上できることが分かった。

【0066】(実施例15) 130nmの膜厚を持つITO付きガラス基板を、フォトリソグラフィ法により、220μmピッチで200μm幅の陽極としてのITOからなるストライプ状の透明電極を作製した。次に、ガラス基板を、イソプロピルアルコール、アセトン、純水を用いた各10分間の超音波洗浄と、10分間のUVオゾン処理、10分間のO<sub>2</sub>プラズマ処理に付した。次に、感光性ポリイミドを用

いて、透明電極と平行の方向には220μmピッチ、40μm幅、5μm膜厚で、透明電極と直行する方向には320μmピッチで、40μm幅、5μm膜厚の格子状の隔壁をフォトリソ法により作製した。次に、実施例4と同様にしてガラス基板上にストライプ状の青色発光層を形成した。

【0067】次に、実施例13と同様にしてガラス基板上で青色発光層と平行に緑色発光層を形成した。次に、実施例18と同様にしてガラス基板上で青色発光層と平行に赤色発光層を形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を各発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイは、陽極及び陰極間でのショートは観測されなかった。また、作製した有機LEDディスプレイに40Vのパルス電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。



【0068】(実施例16) ガラス基板上に、薄膜トランジスタを形成してから、実施例15と同様の陽極及び隔壁を形成した。次に、実施例15と同様にして青色、緑色、赤色の発光層を形成した。次に、蒸着法により0.9nmのLiF層を発光層上に形成し、陰極として、厚さ0.2μm、幅300μm、ピッチ320μmのAl電極をシャドウマスクを用いた蒸着法により形成することで有機LEDディスプレイを得た。得られた有機LEDディスプレイを、エポキシ樹脂を用いて封止した。以上のようにして作製した有機LEDディスプレイに5V直流電圧を印加することで赤、緑、青の発光が観測された。

#### 【0069】

【発明の効果】本発明の塗液によれば、溶媒中に20℃10mmHg以下の蒸気圧を有する低揮発性の液状の溶媒を少なくとも1種類使用することにより、塗液を基板、電極又は有機膜上に吐出した後でも、塗液をウェット状態にち続けることが可能となる。その結果、平坦な膜を形成することができ、発光ムラを解消することが可能となる。また、吐出した塗液に接するように、更に塗液を吐出した際に、先に吐出した塗液と後に吐出した塗液とをウェット状態で混合することができるので、従来膜内に生じていた界面の形成を防ぐことができる。そのため、界面の形成に伴う、電気特性の劣化を防止することが可能となる。

【0070】また、前記溶媒が含有されることにより塗液の揮発性が低下し、その結果、ノズルでの目詰まりを防止することが可能となる。また、溶媒中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒が、有機材料の変質温度又は前駆体の有機材料への変換温度以下の沸点を有する場合、有機材料の変性温度以下又は前駆体の変換温度以上で加熱乾燥すれば、有機材料に分解、変質等の熱的ダメージを与えることなく、残留溶媒を完全に乾燥除去することが可能となる。よって、残留溶媒に伴う電気的特性の劣化を防止できる。また、更に溶媒中の常温で低揮発性の液状の有機溶媒が、有機材料の融点以下の沸点を有する場合、完全に電気的特性の劣化を防止できる。

【0071】また、有機層が多層積層膜からなる場合、有機溶媒の沸点を、各層を形成する有機材料の変質温度又は前駆体の変換温度の内最も低い温度以下にすることで、より低い加熱条件で残留溶媒を完全除去することが可能となる。また、本発明の塗液を用い、インクジェット方式により形成される有機層を少なくとも1層含む2層積層膜を有する有機LEDディスプレイの製造工程において、加熱乾燥の温度を、上記条件を満たし、かつ、接する2つの層を形成する有機材料の融点のうち高い方の融点以下に設定することで、加熱乾燥により接する2層が混じり合うことによる、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0072】また、本発明の塗液を用い、インクジェット方式により形成される有機層を少なくとも1層を含む

3層以上の多層積層膜を有する有機LEDディスプレイは、層が接する界面が複数個存在する。この場合、加熱乾燥の温度を、互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点と、他の互いに接する2つの層の有機材料の融点のうち高い方の融点とを比較して、最も低い融点以下の温度に設定することで接する層が混じり合うことによる、素子の電気的特性の劣化を防止することが可能となる。

【0073】以上、本発明によれば、従来のインクジェット方法を用いて作製した有機LEDディスプレイで問題になっていた、表面形状、層内部で形成される界面、残留溶剤による電気的特性の劣化、インクジェットブリスターのノズルでの目詰まり等の問題を解決することが可能となり、優れた電気的特性を持つ有機LEDディスプレイを簡単に、安価に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機LEDディスプレイの概念断面図である。

【図2】本発明の有機LEDディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図3】本発明の有機LEDディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図4】本発明の有機LEDディスプレイの概念部分平面透視図である。

【図5】本発明の有機LEDディスプレイの発光層の配置の概念部分平面図である。

【図6】本発明の有機LEDディスプレイの発光層の配置の概念部分平面図である。

【図7】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概略図である。

【図8】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概念部分断面図と概念部分平面図である。

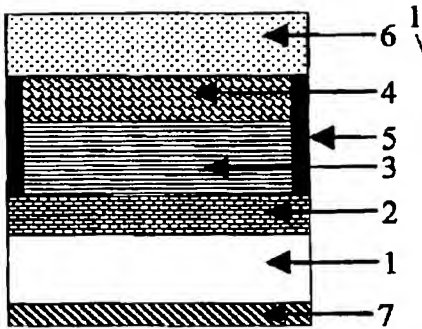
【図9】本発明のインクジェット方式による有機層の形成工程の概念部分断面図と概念部分平面図である。

#### 【符号の説明】

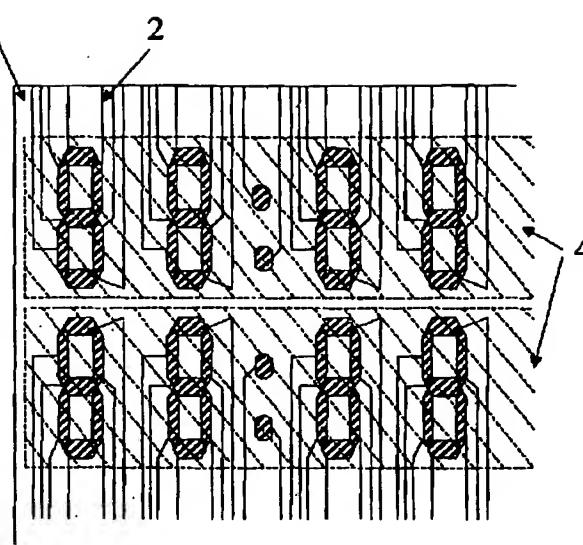
- 1 基板
- 2 第1電極
- 3 有機層
- 4 第2電極
- 5 隔壁
- 6 封止膜又は封止基板
- 7 偏光板
- 8 赤色発光画素
- 9 緑色発光画素
- 10 青色発光画素
- 11 TFT
- 12 ソースバスライン
- 13 ゲートバスライン
- 14 インクジェットプリンターヘッド



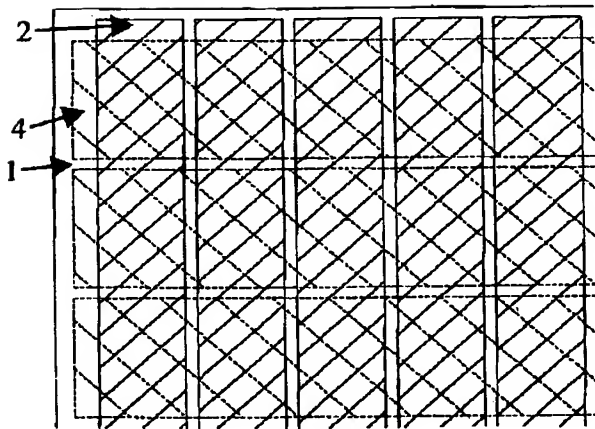
【図1】



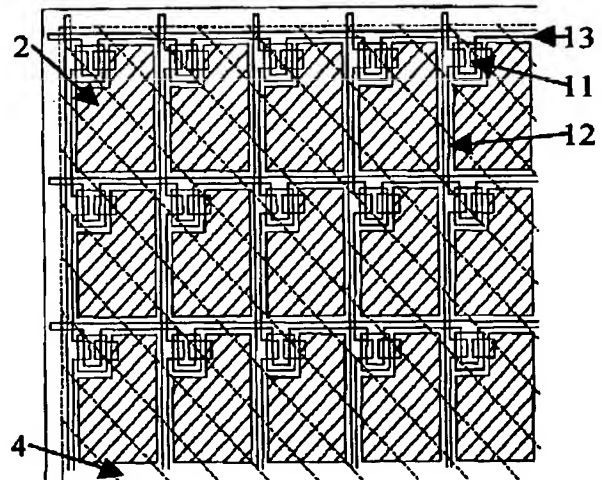
【図2】



【図3】

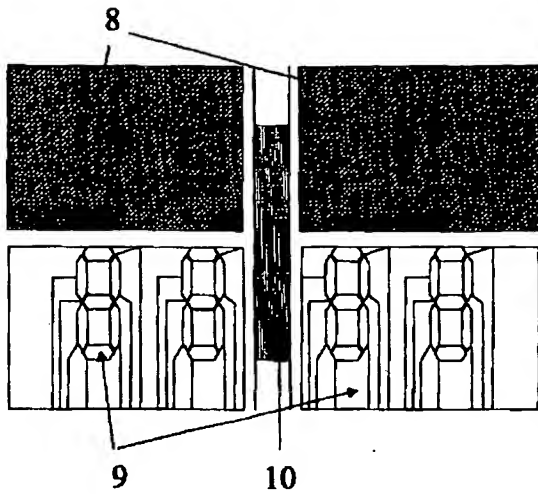


【図4】

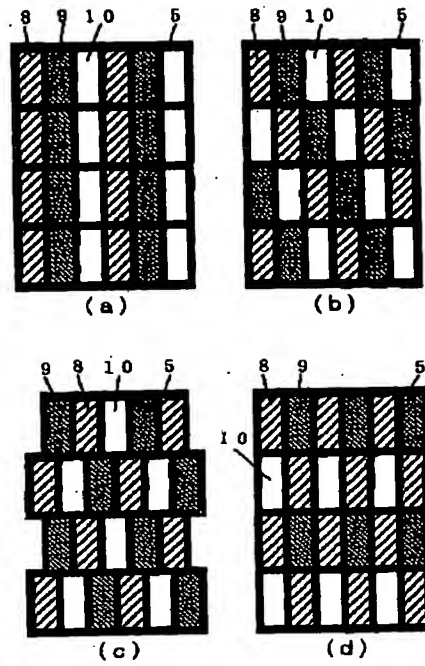




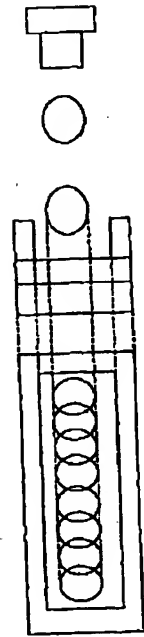
【図5】



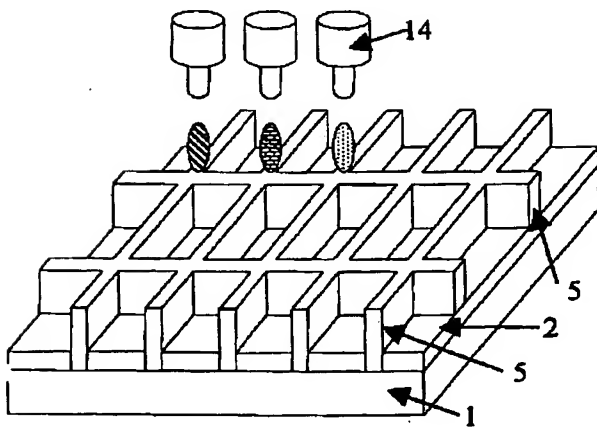
【図6】



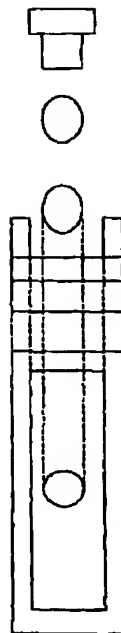
【図9】



【図7】



【図8】







特開 2001-52861 (補正)

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 14 年 4 月 12 日 (2002. 4. 12)

【公開番号】特開 2001-52861 (P2001-52861A)

【公開日】平成 13 年 2 月 23 日 (2001. 2. 23)

【年通号数】公開特許公報 13-529

【出願番号】特願平 11-224065

【国際特許分類第 7 版】

H05B 33/10

【F I】

H05B 33/10

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 1 月 11 日 (2002. 1. 11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】削除



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] Coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display characterized by to include at least one sort of liquefied solvents of low volatility which consist of an organic material required to form the organic layer of the organic Light Emitting Diode display which has the organic layer which consists of a luminous layer or a luminous layer, and a charge transporting bed, or its precursor and solvent, have the vapor pressure of 10 or less mmHg at 20 degrees C in a solvent, and have the boiling point below the transformation temperature of an organic material, or below the conversion temperature of a precursor.

[Claim 2] Coating liquid according to claim 1 in which the liquefied solvent of low volatility has the boiling point below the melting point of an organic material.

[Claim 3] Coating liquid according to claim 1 of the transformation temperature of the organic material in which the liquefied solvent of low volatility forms each class when an organic layer consists of a multilayer cascade screen, or the conversion temperature of a precursor which has the boiling point below low temperature most.

[Claim 4] Coating liquid according to claim 3 which has the boiling point below low temperature most among the melting points of the organic material in which the liquefied solvent of low volatility forms each class.

[Claim 5] The liquefied solvent of low volatility Ethylene glycol, a propylene glycol, A triethylene glycol, an ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the triethylene-glycol monomethyl ether, The triethylene-glycol monoethyl ether, a glycerol, N,N-dimethylformamide, Coating liquid of any one publication of the claim 1-4 which is a N-methyl-2-pyrrolidone, a cyclohexanone, a cyclohexanol, 1-propanol, an octane, a nonane, Deccan, a chlorobenzene, o-dichlorobenzene, or O-xylene.

[Claim 6] The manufacture method of an organic Light Emitting Diode display including the process which carries out stoving of the paint film and forms an organic layer at the temperature more than the boiling point of the process which breathes out the coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display of any one publication of a claim 1-5 with an ink-jet method, and forms the paint film of at least one layer, and the liquefied solvent of low volatility in coating liquid.

[Claim 7] The manufacture method according to claim 6 by which stoving is performed below the transformation temperature of an organic material, or above the conversion temperature of a precursor.

[Claim 8] The manufacture method according to claim 7 by which stoving is performed below at the transformation temperature of an organic material.

[Claim 9] the organic layer which an organic Light Emitting Diode display becomes from an organic material -- two-layer -- \*\*\*\* -- the manufacture method of any one publication of the claim 6-8 that stoving is performed at the temperature below the melting point of the higher one among the melting points of the two-layer organic material which touches mutually when forming at least one of layers of it with an ink-jet method

[Claim 10] It has three or more layers of organic layers which an organic Light Emitting Diode display becomes from an organic material. When forming at least one of layers of it with an ink-jet method, stoving compares the melting point of the higher one with the melting point of the higher one among the melting points of the organic material of other two layers which touch mutually among the melting points of the organic material of two layers which touch mutually. The manufacture method of any one publication of the claim 6-8 most performed at the temperature below the low melting point.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacturing method of the coating liquid for organic stratification of an organic Light Emitting Diode display, and an organic Light Emitting Diode display. Furthermore, in detail, about manufacture of the organic Light Emitting Diode display by the ink-jet method, this invention prevents the blinding in a nozzle and relates to the manufacturing method of the coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display which can obtain an organic Light Emitting Diode display stably continuously, and the organic Light Emitting Diode display using the coating liquid.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the spin coat method was used for production of the organic Light Emitting Diode display using polymeric materials as a material for luminous layer formation. Since patterning of a luminous layer is impossible for this method, the example which applied this method to the production method of an actual full color display panel is not reported. However, the method of producing the luminous layer which emits light in the three primary colors with an ink-jet method as one method for performing patterning in recent years was proposed (2660 JP, 10-12377, A; JP, 10-153967, A; JP, 11-54270, A; JP, 11-54272, A, Appl. Phys. Lett. 72, 519 and 1998, Appl. Phys. Lett. 72, 1998).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, conventionally, as a solvent in which polymeric materials are dissolved, although water is used in part, a volatile high solvent [ like a dichloromethane, a dichloroethane, and a methanol ] whose most is used. Therefore, when a pixel is formed by the ink-jet method using these solvents, polymeric materials will dry immediately after the regurgitation. Consequently, a flat film is not formed but the problem of making an organic Light Emitting Diode display producing luminescence nonuniformity arises. Moreover, when forming a layer by making multiple-times coating liquid breathe out, the solved problem on which an interface is made inside a layer according to the same cause as the above, consequently an electrical property deteriorates arises.

[0004] In the field of printing by the conventional ink-jet method, it is considering mixing the solvent of low vapor pressure as the measure for this problem. It is known that such a solvent of low vapor pressure has the high boiling point. Since, as for this solvent, a solvent sinks in at paper in the conventional printing, existence of a remains solvent does not pose a problem. However, in production of an organic Light Emitting Diode display, in order to carry out the regurgitation of the coating liquid on substrates, such as glass, a remains solvent causes [ of an element property ] degradation. For this reason, it will be necessary to remove a remains solvent completely at the time of production of an organic Light Emitting Diode display. Therefore, the need of flying a solvent by stoving arises (JP, 11-54272, A). However, drying temperature is made into 120 degrees C or less in this patent, and it is impossible to remove the solvent of low volatility completely at such temperature.

[0005] Moreover, in case stoving removes such a solvent at an elevated temperature, heat will be applied also to polymeric materials. Consequently, there was a problem that destruction of the element by decomposition of polymeric materials, transformation, etc. and degradation arose. Furthermore, when the multilayer which consists of polymeric materials was formed, and material was mixed between the layer by which stoving is carried out, and the layer which touches this layer, there was also a problem that degradation of an element property was caused.

[0006] Furthermore, when an organic Light Emitting Diode display was produced using an ink-jet method, the problem of starting blinding with a nozzle had arisen. As the solution method of blinding, Yoshimori and others has proposed the method of mixing isopropyl alcohol into a solvent (the 59th Japan Society of Applied Physics academic lecture meeting, 16 p-YH -15). However, blinding was not able to be completely prevented by this method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of the above-mentioned problem, this invention persons found out the bird clapper as it is possible to be able to carry out flattening of the shape of surface type, to be able to prevent formation of the interface inside a layer, and to prevent the blinding in a nozzle by forming an organic layer by the ink-jet method using the coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display containing the organic solvent of a specific property. Moreover, it found out that it was possible to remove a remains solvent completely without causing destruction and degradation of an element by giving the paint film formed using coating liquid to a predetermined stoving process, and to cancel luminescence nonuniformity further.

[0008] It consists of an organic material required to form the organic layer of the organic Light Emitting Diode display which has the organic layer which consists of a luminous layer or a luminous layer, and a charge transporting bed in this way according to this invention, or its precursor and solvent. The coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display characterized by including at least one sort of liquefied solvents of low volatility which have the vapor pressure of 10 or less mmHgs at 20 degrees C in a solvent, and have the boiling point below the transformation temperature of an organic material or below the conversion temperature of a precursor is offered. Furthermore, according to this invention, the manufacture method of an organic Light Emitting Diode display including the process which carries out stoving of the paint film and forms an organic layer at the temperature more than the boiling point of the process which breathes out the coating liquid for organic stratification of the above-mentioned organic Light Emitting Diode display with an ink-jet method, and forms the paint film of at least one layer, and the liquefied solvent of low volatility in coating liquid is offered.

[0009]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained. First, the organic Light Emitting Diode display of the object of this invention has the \*\*\*\* composition shown in drawing 1. The organic Light Emitting Diode display of drawing 1 has the composition in which the 1st electrode 2, the organic layer 3 which contributes to luminescence, and the 2nd electrode 4 were formed in this order on the substrate 1.

[0010] The organic layer 3 has the luminous layer of at least one layer. You may be the monolayer structure of a luminous layer, or the multilayer structure of a charge transporting bed and a luminous layer in more detail. Here, a charge transporting bed and the luminous layer itself may have multilayer structure. Here, the coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display of this invention is used in order to form at least one layer of an organic layer.

[0011] The coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display of this invention can be divided roughly into the coating liquid for luminous layer formation, and the coating liquid for charge transporting-bed formation. Here, the coating liquid which made the solvent containing at least one sort of liquefied solvents of low volatility dissolve or distribute the organic material which has the property of the conductivity for luminous layer formation, fluorescence nature, or its both, or its precursor can be used for the coating liquid for luminous layer formation.

[0012] After breathing out coating liquid on a substrate, an electrode, or an organic film by the solvent which has the above-mentioned property being included, coating liquid becomes possible [ continuing maintaining a wet state ]. Consequently, a flat film can be formed and it becomes possible to cancel luminescence nonuniformity. Moreover, when coating liquid is further breathed out so that the breathed-out coating liquid may be touched, the coating liquid breathed out previously and the coating liquid breathed out behind can be made mixed in the wet state. Therefore, formation of the interface conventionally produced in the film can be prevented. Therefore, it becomes possible to prevent degradation of an electrical property.

[0013] It becomes possible for the volatility of coating liquid to fall, consequently to prevent the blinding in a nozzle by the solvent which has the above-mentioned property being included. Moreover, as for a solvent, it is desirable to have the boiling point below the transformation temperature of an organic material or the conversion temperature of a precursor. Here, when transformation temperature overheats an organic material to a certain temperature and cools, it is temperature which changes the property of an organic material. For example, oxidization temperature, a decomposition temperature, etc. are mentioned. On the other hand, conversion temperature is temperature in case a precursor changes into the target organic material. For example, temperature in case the disconjugation system macromolecule which has the substituent of an ionicity thiophene ring changes into a conjugated-system macromolecule etc. is mentioned.

[0014] Using a solvent with the above-mentioned boiling point, by carrying out stoving at the temperature below the denaturation temperature of an organic material or more than the conversion temperature of a precursor, and more than the boiling point of the solvent of the aforementioned low volatility, rattlingly, there is nothing and the thing which give thermal damages, such as decomposition and transformation, to an organic material and which is completely done for the dryness removal of the remains solvent in a film by stoving becomes possible. Consequently, degradation of the

electrical property accompanying a remains solvent can be prevented.

[0015] Moreover, it is good to carry out stoving at the temperature more than the desirable boiling point of below the melting point of an organic material and the aforementioned liquefied solvent of low volatility. Thereby, the thermal damage of an organic material can be prevented completely. Moreover, when an organic layer consists of a multilayer cascade screen, if the boiling point of an organic solvent is below low temperature most among the transformation temperature of the organic material which forms each class, or the conversion temperature of a precursor, it will become possible [carrying out full removal of the remains solvent at low temperature more]. As an organic material or its precursor, the macromolecule luminescent material for the organic layers of an organic Light Emitting Diode display, a precursor, or a well-known low-molecular luminescent material for the organic layers of an organic Light Emitting Diode display is mentioned.

[0016] Especially as a macromolecule luminescent material, it is not limited but each well-known material can be used. For example, PFO, poly (dialkyl fluorene) (PDAF), RO-PPP, CN-PPP, poly [2, 5-screw 2-(N, N, and N-triethyl ammonium) ethoxy]-1, 4-phenylene-ortho-1, and 4-phenylene] dibromide (PPP-NEt<sub>3</sub><sup>+</sup>), Poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-Para-phenylenevinylene (MEH-PPV), 5-methoxy (2-propoxy SARUFONIDO) -1 and poly [4-phenylenevinylene] (MPS-PPV) poly [2, 5-screw hexyloxy - 1, 4-phenylene (1-cyano vinylene)] (CN-PPV), the poly alkyl thiophene (PAT), etc. are mentioned.

[0017] Especially as a low-molecular luminescent material, it is not limited but each well-known material can be used. For example, a tetrapod phenyl butadiene (TPB), a coumarin, the Nile red, an OKISA diazole derivative, etc. are mentioned. Polymeric materials without conductivity and fluorescence nature may be contained in coating liquid. For example, a polycarbonate (PC), a polymethylmethacrylate (PMMA), etc. are mentioned.

[0018] The need is accepted. Moreover, additives, such as pH regulator, a viscosity controlling agent, and an osmosis accelerator, The object for organic Light Emitting Diode, well-known hole transportation material for organic photo conductors (for example, although there is an N and N(- screw-(3-methylphenyl)-N and N'-screw-(phenyl) benzidine (TPD), and 'N, N')-JI (naphthalene-1-IRU)-N and N'-diphenyl benzidine (NPD) etc.) Especially this invention is an electronic transportation material (for example, although there are an OKISA diazole derivative (OXO), an aluminum quinolyl complex (Alq<sub>3</sub>), etc.) which is not what is limited to these. Especially this invention may add dopants, such as charge transportation material, such as not being what is limited to these, an acceptor, and a donor, etc.

[0019] Moreover, at least one sort of liquefied solvents of low volatility are contained in the solvent which dissolves or distributes an organic material or its precursor in the ordinary temperature which has the vapor pressure of 10 or less mmHg at 20 degrees C. Although not limited, especially as such an organic solvent, for example Ethylene glycol, A propylene glycol, a triethylene glycol, an ethylene glycol monomethyl ether, The ethylene glycol MOECHIRU ether, the triethylene-glycol monomethyl ether, Polyhydric alcohol and its derivatives, such as the triethylene-glycol MOECHIRU ether and a glycerol, Amide compounds, such as N,N-dimethylformamide and a N-methyl-2-pyrrolidone, Benzene derivatives, such as aliphatic hydrocarbon, such as an alicycle group ketone like a cyclohexanone, fatty alcohol like 1-propanol, an octane, a nonane, and Deccan, a chlorobenzene, o-dichlorobenzene, and O-xylene, are mentioned. The number of these organic solvents is one, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0020] Moreover, the organic solvent with the bigger vapor pressure in 20 degrees C than 10mmHg(s) may be contained in the above-mentioned solvent. A methanol, a dichloromethane, benzene, etc. are mentioned as such an organic solvent. Moreover, as for the organic solvent with big vapor pressure, it is desirable that the amount used is 80 or less % of the weight in a solvent. Here, although the organic material for the luminous layer formation in a solvent or the addition of the precursor is different with the solvent and material to be used, it is desirable that it is 10 - 0.01% of the weight of a range. Less than 0.01% of the weight of a case, since viscosity is too low, since viscosity is too high, it is not desirable preferably 10% of the weight or more of a case.

[0021] Next, the coating liquid which the solvent containing the organic solvent whose vapor pressure in at least 20 degrees C is 10 or less mmHg as coating liquid for charge transporting-bed formation about the organic material which has the property of the conductivity for charge transporting-bed formation, fluorescence nature, or its both, or its precursor was made to dissolve or distribute can be used.

[0022] As an organic material and its precursor, the object for organic Light Emitting Diode, a well-known macromolecule charge transportation material for organic photo conductors, its precursor or the object for organic Light Emitting Diode, and a well-known low-molecular charge transportation material for organic photo conductors are mentioned. Especially as a macromolecule charge transportation material, it is not limited but each well-known material can be used. For example, PPV, a poly naphthalene vinylene (PNV), the poly aniline (PANI), 3, 4-polyethylene dioxythiophene (PEDT), polyethylene dioxythiophene (PEDOT), a polyvinyl carbazole (PVCz), Poly TPD, a polyoxadiazole derivative (poly OXZ), etc. are mentioned. Especially as a precursor of macromolecule charge transportation material, it is not limited but each well-known material can be used. For example, the precursor (Pre-

PPV) of PPV, the precursor (Pre-PNV) of PNV, etc. are mentioned.

[0023] Especially as a low-molecular charge transportation material, it is not limited but each well-known material can be used. For example, TPD, NPD, an OKISA diazole derivative, etc. are mentioned. Polymeric materials without conductivity and fluorescence nature may be contained in coating liquid. For example, PC, PMMA, etc. are mentioned. Moreover, you may add dopants, such as additives, such as pH regulator, a viscosity controlling agent, and an osmosis accelerator, an acceptor, and a donor, etc. if needed. Each organic solvent mentioned by the above-mentioned coating liquid for luminous layer formation can be used for a solvent.

[0024] Here, although the organic material for the charge transporting-bed formation in a solvent or the addition of the precursor is different with the solvent and material to be used, it is desirable that it is 10 - 0.01% of the weight of a range. Less than 0.01% of the weight of a case, since viscosity becomes low too much, since viscosity becomes high too much, it is not desirable preferably 10% of the weight or more of a case. Moreover, it is more desirable to form a septum 5 between each pixel, if the lap of the luminous layer of each pixel and the thickness distribution were taken into consideration on the organic Light Emitting Diode display of drawing 1. Furthermore, it is desirable that the polarizing plate 7 is formed in the outside of a substrate from a viewpoint of contrast. Furthermore, it is desirable to form a closure film or the closure substrate 6 on the 2nd electrode of an organic Light Emitting Diode element from a viewpoint of reliability again.

[0025] Especially as a substrate 1 of drawing 1 organic [ Light Emitting Diode ], it is not limited but each well-known material can be used. For example, a quartz substrate, a glass substrate, a plastic plate, etc. are mentioned. Moreover, the organic layer 3 consists of one layer or two or more layers, and at least one of layers of it is formed using the coating liquid for organic stratification of the organic Light Emitting Diode display by this invention.

[0026] Next, when a substrate and the 1st electrode are transparent, it is desirable [ luminescence ] that the 2nd electrode is a reflector or to have a reflective film on the 2nd electrode in order to raise luminous efficiency, since luminescence from an organic layer is emitted from a substrate side. On the contrary, the 2nd electrode can be constituted from a transparent material and luminescence from an organic layer can also be made to emit from the 2nd electrode side. In this case, it is desirable that the 1st electrode is a reflector or to have a reflective film between the 1st electrode and a substrate.

[0027] Here, as a transparent electrode, transparent materials, such as CuI, ITO, SnO<sub>2</sub>, and ZnO, can be used. As a reflector, the cascade screen of the metals like alloys, such as metal [ , such as aluminum and calcium, ], magnesium-silver, and lithium-aluminum, and magnesium/silver, the cascade screen of the insulator and metal like lithium fluoride/aluminum, etc. can be used. Furthermore, a well-known metal membrane can be used as a reflective film.

[0028] A septum 5 may be monolayer structure and may be multilayer structure. Moreover, it is desirable that it is insoluble or refractory to the organic layer of this invention as the quality of the material of a septum. Moreover, it is more desirable to use the material for black matrices in order to raise the display grace as a display.

[0029] Next, a connection method inter-electrode [ corresponding to each pixel / 1st ] and 2nd inter-electrode is explained. The 1st electrode or the 2nd electrode is good also as an electrode independent of each pixel, as shown in drawing 2. In the inside of drawing 2, and 1, a substrate and 2 mean the 1st electrode and 4 means the 2nd electrode. Moreover, as shown in drawing 3, stripe-like the 1st electrode and the 2nd electrode corresponding to the organic layer may constitute so that it may intersect perpendicularly mutually on a common substrate. Furthermore, as shown in drawing 4, the 1st electrode or the 2nd electrode may be connected to the common electrode (a source bus line, gate bus line) through TFT (TFT). In the inside of drawing 4, and 11, TFT and 12 mean a source bus line and 13 means a gate bus line. Next, arrangement of the luminous layer of an organic Light Emitting Diode display is explained.

[0030] The organic Light Emitting Diode display of this invention may consist of area with the luminescent color from which each portion of a display differs, as shown in drawing 5. In addition, drawing 5 is an example which has arranged the luminous layer on the 1st electrode of drawing 2. Eight mean the red luminescence pixel, 9 green luminescence pixel, and 10 blue luminescence pixel among drawing.

[0031] The organic layer by which the organic layer has been arranged in the shape of a matrix, and has been arranged in the shape of [ the ] a matrix besides the composition of drawing 5 as shown in drawing 6 (a) is desirable, and each may consist of a (Red R) luminescence pixel 8, a (Green G) luminescence pixel 9, and a (Blue B) luminescence pixel 10. Moreover, an array as replaced with the array of the pixel of drawing 6 (a) and shown in drawing 6 (b) and (c) may be used. furthermore, it is shown in drawing 6 (d) -- as -- the rate of (Red R) luminescence pixel, (Green G) luminescence pixel, and (Blue B) luminescence pixel -- the ratio of 1:1:1 -- you may make it the ratio of an except. Furthermore, even if the luminescence area of each pixel is the same, they may differ. In addition, mosaic arrangement and drawing 6 (c) are called delta arrangement, and drawing 6 (d) is called [ drawing 6 (a) ] the Square arrangement for stripe arrangement and drawing 6 (b).

[0032] Next, the method of forming the organic layer by this invention is explained. As shown in drawing 7, it is



desirable to form an organic layer with an ink-jet method in this invention. 14 mean an ink jet printer head among drawing 7. Here, when the organic layer which fills this invention is a luminous layer, the coating liquid for luminous layer formation can be formed by carrying out the regurgitation on the 1st electrode or a charge transporting bed. Moreover, when the organic layer which fills this invention is a charge transporting bed, the coating liquid for charge transporting-bed formation can be formed by carrying out the regurgitation on the 1st electrode, a charge transporting bed, or a luminous layer.

[0033] In addition, in this invention, if only at least one of organic layers is formed by the ink-jet method, you may form other layers by what method. The method of this invention is sufficient as the formation method of other layers, and a well-known method (for example, wet processes, such as dry processes, such as a vacuum deposition method, and a DIP coat, the spin coat method) is sufficient as it. In producing the organic Light Emitting Diode display on which an organic layer consists of a multilayer cascade screen here, in order to prevent mixture of the material between the touching films, as for the solvent used for the layer produced behind, it is desirable to use that in which the layer currently formed previously is not dissolved.

[0034] Next, in case 1 pixel is formed, the regurgitation of only 1 liquid is sufficient, the same place may be made to breathe out many liquid, as shown in drawing 8, and a place which is different as shown in drawing 9 may be made to breathe out. As for the nozzle which carries out the regurgitation of the coating liquid, it is desirable to use a nozzle which is different by each luminescent color. Furthermore, when at least the one luminescent color considers manufacture speed, it is desirable to use two or more nozzles. Moreover, as a regurgitation method of liquid, a continuous type is sufficient by arrangement of the luminescent color of the organic Light Emitting Diode display to produce, and an on-demand type may be used. Furthermore, a piezo method is desirable in order to prevent transformation of the coating liquid which dissolved or distributed an organic luminescent material by heat, or its precursor. If only it fulfills the conditions of this invention, it may carry out for every layer, after stoving forms a multilayer, it may be performed, and after forming cathode, you may perform it.

[0035] Specifically, when an organic layer consists of one layer, it is necessary to carry out stoving at the temperature more than the boiling point of the organic solvent of the low volatility in the ordinary temperature contained in a solvent. Furthermore, it is desirable to carry out stoving among solvents above the boiling point of the highest solvent of the boiling point. It is more desirable to perform stoving among solvents especially at more than the boiling point of the highest solvent of the boiling point and below the transformation temperature of an organic material. Furthermore, it is more desirable to carry out among solvents by more than the boiling point of the highest solvent of the boiling point and below the melting point of an organic material.

[0036] You may perform stoving under the atmosphere and inert gas. Among this, in order to prevent oxidization of material, it is more desirable to carry out under inert gas. Moreover, although you may carry out under atmospheric pressure, you may carry out under reduced pressure. Moreover, when the organic layer consists of two-layer [ which touches mutually ], it is desirable to make temperature of stoving below into the melting point of the higher one among the melting points of the organic material which forms two layers. It becomes possible to enable this to prevent mixture of the material between layers, consequently to prevent degradation of the electrical property of an element.

[0037] Furthermore, when the organic layer consists of three or more layers, two or more interfaces which a layer touches will exist. Therefore, as for the temperature of stoving, it is desirable to compare the melting point of the higher one among the melting points of the organic material of two layers which touch mutually, and to carry out to below the low melting point most. It becomes possible to enable this to prevent mixture of the material between layers, consequently to prevent degradation of the electrical property of an element.

[0038] When the laminating of the organic material which has the 200 degrees C melting point and the 160-degree C melting point on ITO is specifically carried out in the case of two-layer structure, the melting point of the higher one is 200 degrees C among the melting points of the organic material which forms two touching layers. Therefore, the temperature of stoving becomes 200 degrees C or less. When the laminating of the organic material which has the 180 degrees C melting point, the 200 degrees C melting point, and the 160-degree C melting point on ITO is carried out in the case of a three-tiered structure, the organic materials which constitute the layer which touches mutually are the organic material of the 180-degree C melting point, an organic material with the 200-degree C melting point, and an organic material with the 200-degree C melting point and an organic material with the 160-degree C melting point. The high melting points are 200 degrees C and 200 degrees C among the melting points of the organic material which forms two layers (180 degrees C, 200 degrees C, 200 degrees C, and 160 degrees C) which touch mutually. Therefore, the temperature of stoving becomes 200 degrees C or less.

[0039] However, when the same three-tiered structure also carries out the laminating of the organic material which has the 180 degrees C melting point, the 160 degrees C melting point, and the 200-degree C melting point on ITO, the organic materials which constitute the layer which touches mutually are the organic material of the 180-degree C



melting point, an organic material with the 160-degree C melting point, and an organic material with the 160-degree C melting point and an organic material with the 200-degree C melting point. The high melting points are 180 degrees C and 200 degrees C among the melting points of the organic material which forms two layers (180 degrees C, 160 degrees C, 160 degrees C, and 200 degrees C) which touch mutually. Therefore, with the low melting point of these, it becomes 180 degrees C and the temperature of stoving becomes 180 degrees C or less.

[0040]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these examples although an example explains this invention still in detail.

(Example 1) By 20x50mm, the glass substrate with ITO with 150nm thickness was given to the photolithography method, and the ITO transparent stripe electrode as three anode plates of 2mm width of face was produced in 4mm pitch.

[0041] Next, the glass substrate was given to ultrasonic cleaning for [ it used isopropyl alcohol, an acetone, and pure water ] 10 minutes each, UV ozonization for 10 minutes, and O<sub>2</sub> plasma treatment for 10 minutes. Next, PC0.6g, NPD0.14g, TPB0.12g, and PBD0.14g were melted to chlorobenzene 9g, and the coating liquid for green luminous layer formation was produced. Next, the 100nm luminous layer was formed on the glass substrate with the commercial ink jet printer using the aforementioned coating liquid. Next, it is 0.9nm by the vacuum deposition. The organic Light Emitting Diode display was obtained by forming a LiF layer on a luminous layer and forming the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 2mm, and pitch 2mm aluminum electrode by the vacuum deposition using the shadow mask as cathode. The obtained organic Light Emitting Diode display was closed using the epoxy resin.

[0042] (Example 1 of comparison) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 1 except having used dichloromethane 9g instead of the chlorobenzene.

[0043] (Example 2) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 1 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 60 degrees C after luminous layer formation.

[0044] (Example 3) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 1 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 150 degrees C after luminous layer formation.

[0045] (Example 4) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 1 except having used o-dichlorobenzene 9g instead of the chlorobenzene.

[0046] (Example 5) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 4 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 100 degrees C after luminous layer formation.

[0047] (Example 6) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 4 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 190 degrees C after luminous layer formation.

[0048] (Example 7) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 4 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 360 degrees C after luminous layer formation.

[0049] (Example 8) By 20x50mm, the glass substrate with ITO with 150nm thickness was given to the photolithography method, and the ITO transparent stripe electrode as three anode plates of 2mm width of face was produced in 4mm pitch.

[0050] Next, the glass substrate was given to ultrasonic cleaning for [ it used isopropyl alcohol, an acetone, and pure water ] 10 minutes each, UV ozonization for 10 minutes, and O<sub>2</sub> plasma treatment for 10 minutes. Next, the aforementioned coating liquid was used for the degree which melted PC0.8g and NPD0.2g to chlorobenzene 9g, and produced the coating liquid for electron hole transporting-bed formation, and the 80nm electron hole transporting bed was formed on the glass substrate with the commercial ink jet printer. Next, [0051] which melted polyethylene-oxide 0.6g, NPD0.14g, C60.12g, and PBD0.14g to 9g of O-xylene, and produced the coating liquid for luminous layer formation. Next, the 60nm luminous layer was formed on the electron hole transporting bed with the commercial ink jet printer using the aforementioned coating liquid. Next, the aforementioned coating liquid was used for the degree which melted PC0.8g and PBD0.2g to chlorobenzene 9g, and produced the coating liquid for electronic transporting-bed formation, and the 80nm electronic transporting bed was formed on the luminous layer with the commercial ink jet printer. Next, it is 0.9nm by the vacuum deposition. The organic Light Emitting Diode display was obtained by forming a LiF layer on an electronic transporting bed, and forming the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 2mm, and pitch 2mm aluminum electrode by the vacuum deposition using the shadow mask as cathode. The obtained organic Light Emitting Diode display was closed using the epoxy resin.

[0052] (Example 9) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 8 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 190 degrees C after electronic transporting-bed formation.

[0053] (Example 10) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 8 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 250 degrees C after electronic transporting-bed formation.

[0054] (Example 11) By 20x50mm, the glass substrate with ITO with 150nm thickness was given to the

photolithography method, and the ITO transparent stripe electrode as three anode plates of 2mm width of face was produced in 4mm pitch. Next, the glass substrate was given to ultrasonic cleaning for [ it used isopropyl alcohol, an acetone, and pure water ] 10 minutes each, UV ozonization for 10 minutes, and O<sub>2</sub> plasma treatment for 10 minutes. [0055] Next, Pre-PPV0.01g was melted to 9.99g of mixed solvents of 70:30 (weight ratio) of a methanol and a cyclohexanol, and the coating liquid for green luminous layer formation was produced. Next, the 100nm luminous layer was formed on the glass substrate with the commercial ink jet printer using the aforementioned coating liquid. Next, it heat-treated at 180 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, and Pre-PPV was changed into PPV. Next, 60nm laminating of Alq<sub>3</sub> was carried out by the vacuum deposition method on the luminous layer, and it considered as the electronic transporting bed. Next, it is 0.9nm by the vacuum deposition. The organic Light Emitting Diode display was obtained by forming a LiF layer on an electronic transporting bed, and forming the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 2mm, and pitch 2mm aluminum electrode by the vacuum deposition using the shadow mask as cathode. The obtained-organic Light Emitting Diode display was closed using the epoxy resin.

[0056] (Example 2 of comparison) instead of [ of the mixed solvent of a methanol and a cyclohexanol ] -- methanol 9.99g -- the organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 11 except having used

[0057] (Example 12) Instead of the mixed solvent of a methanol and a cyclohexanol, the organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 11 except having used 9.99g of mixed solvents of 70:30 of a methanol and a glycerol.

[0058] (Example 13) By 20x50mm, the glass substrate with ITO with 150nm thickness was given to the photolithography method, and the ITO transparent stripe electrode as three anode plates of 2mm width of face was produced in 4mm pitch. Next, the glass substrate was given to ultrasonic cleaning for [ it used isopropyl alcohol, an acetone, and pure water ] 10 minutes each, UV ozonization for 10 minutes, and O<sub>2</sub> plasma treatment for 10 minutes. Next, the 60nm electron hole transporting bed was formed on the glass substrate by the spin coat method using the liquid which melted 3 and 4-polyethylene dioxythiophene (it abbreviates to PEDT hereafter.) 1g to methanol 9g.

[0059] Next, PAT0.01g was melted to 9.99g of O-xylene, and the coating liquid for red luminous layer formation was produced. Next, the 100nm luminous layer was formed on the electron hole transporting bed with the commercial ink jet printer using the aforementioned coating liquid. Next, it is 0.9nm by the vacuum deposition. The organic Light Emitting Diode display was obtained by forming a LiF layer on a luminous layer and forming the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 2mm, and pitch 2mm aluminum electrode by the vacuum deposition using the shadow mask as cathode. The obtained organic Light Emitting Diode display was closed using the epoxy resin.

[0060] (Example 3 of comparison) Instead of O-xylene, the organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 13 except having used 9.99g of benzene.

[0061] (Example 4 of comparison) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 3 of comparison except having performed heat-treatment for 30 minutes at 140 degrees C after luminous layer formation.

[0062] (Example 14) The organic Light Emitting Diode display was obtained like the example 13 except having performed heat-treatment for 30 minutes at 160 degrees C after luminous layer formation.

[0063] The brightness as an electrical property in 200 mA/cm<sup>2</sup> when impressing direct current voltage to the display produced according to the above example was measured. The obtained result is shown in Table 1. Moreover, the coating liquid produced according to the above example is used, the result which performed the regurgitation examination with the ink jet printer is also doubled, and it is shown in Table 1. In addition, as for the error criterion of a regurgitation examination, the poor regurgitation should produce O in 100 times, and the poor regurgitation should produce x in less than 100 times.

[0064]

[Table 1]

	有機溶媒	沸点 (℃)	蒸気圧 (mmHg)	有機材料等		加熱 温度 (℃)	電気特性 輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	吐出 試験
	有機溶媒			有機材 料等	融点/ 変質温度 (℃)			
実施例 1	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	—	24	○
比較例 1	ジクロロメタン	40	356	PC	210/330	—	24	×
実施例 2	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	60	84	○
実施例 3	クロロベンゼン	132	8.99	PC	210/330	150	156	○
実施例 4	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	—	24	○
実施例 5	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	100	60	○
実施例 6	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	190	152	○
実施例 7	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	360	40	○
実施例 8	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	—	178	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 9	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	190	340	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 10	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330	250	140	○
	o-キシレン	142	4.87	PEO	150/300			○
	o-ジクロロベンゼン	180	1.00	PC	210/330			○
実施例 11	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	1200	○
	ジクロロエタナール	161	0.9					
比較例 2	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	300	×
実施例 12	メタノール	65	97.3	Pre-PPV	>300	180	250	○
	グリセリン	290	0.000006					
実施例 13	o-キシレン	142	4.87	PAT	>300	—	170	○
実施例 14	o-キシレン	142	4.87	PAT	>300	160	350	○
比較例 3	ベンゼン	80	75.2	PAT	>300	—	160	×
比較例 4	ベンゼン	80	75.2	PAT	>300	140	180	×

It turns out that the blinding in a nozzle does not produce the coating liquid which used the with a vapor pressure [ in 20 degrees C of 10 or less mmHg ] solvent from Table 1, but it is suitable for using it for an ink jet printer method. Moreover, when the example 1, and the example 1 of comparison and an example 13 were compared with the example 3 of comparison, it turns out that a luminous layer can be formed by the ink jet printer method, without degrading brightness.

[0065] Furthermore, when examples 2 and 3, examples 4-7, examples 8 and 9, and examples 13 and 14 were compared, it turns out by performing stoving below at the transformation temperature of an organic material that brightness can be improved.

[0066] (Example 15) The transparent electrode of the shape of a stripe which consists a glass substrate with ITO with 130nm thickness of ITO as an anode plate of 200-micrometer width of face in 220-micrometer pitch by the photolithography method was produced. Next, the glass substrate was given to ultrasonic cleaning for [ it used isopropyl alcohol, an acetone, and pure water ] 10 minutes each, UV ozonization for 10 minutes, and O<sub>2</sub> plasma treatment for 10 minutes. Next, in the direction which goes in the direction parallel to a transparent electrode direct with a transparent electrode by 220-micrometer pitch, 40-micrometer width of face, and 5-micrometer thickness, the septum of the shape of a grid of 40-micrometer width of face and 5-micrometer thickness was produced by the photoresist method in 320-micrometer pitch using the photosensitive polyimide. Next, the blue stripe-like luminous layer was formed on the glass substrate like the example 4.

[0067] Next, the green luminous layer was formed in a blue luminous layer and parallel on the glass substrate like the example 13. Next, the red luminous layer was formed in a blue luminous layer and parallel on the glass substrate like the example 18. Next, it is 0.9nm by the vacuum deposition. The organic Light Emitting Diode display was obtained

by forming a LiF layer on each luminous layer, and forming the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 300 micrometers, and pitch 320micrometer aluminum electrode by the vacuum deposition using the shadow mask as cathode. The obtained organic Light Emitting Diode display was closed using the epoxy resin. The short-circuit between an anode plate and cathode was not observed for the organic Light Emitting Diode display produced as mentioned above. Moreover, luminescence of red, green, and blue was observed by impressing the pulse voltage of 40V to the produced organic Light Emitting Diode display.

[0068] (Example 16) After forming TFT on the glass substrate, the same anode plate and same septum as an example 15 were formed. Next, the luminous layer of blue, green, and red was formed like the example 15. Next, it is 0.9nm by the vacuum deposition. The organic Light Emitting Diode display was obtained by forming a LiF layer on a luminous layer and forming the thickness of 0.2 micrometers, width of face of 300 micrometers, and pitch 320micrometer aluminum electrode by the vacuum deposition using the shadow mask as cathode. The obtained organic Light Emitting Diode display was closed using the epoxy resin. Luminescence of red, green, and blue was observed by impressing 5V direct current voltage to the organic Light Emitting Diode display produced as mentioned above.

[0069]

[Effect of the Invention] after breathing out coating liquid on a substrate, an electrode, or an organic film by using into a solvent at least one kind of liquefied solvent of low volatility which has 20-degree-C vapor pressure of 10 or less mmHgs according to the coating liquid of this invention -- coating liquid -- a wet state -- \*\*\*\*\* -- things become possible. Consequently, a flat film can be formed and it becomes possible to cancel luminescence nonuniformity. Moreover, since the coating liquid breathed out previously and the coating liquid breathed out behind can be mixed in the wet state when coating liquid is breathed out further so that the breathed-out coating liquid may be touched, formation of the interface conventionally produced in the film can be prevented. Therefore, it becomes possible to prevent degradation of an electrical property accompanying formation of an interface.

[0070] Moreover, when the aforementioned solvent contains, it becomes possible for the volatility of coating liquid to fall, consequently to prevent the blinding in a nozzle. Moreover, in the ordinary temperature in a solvent, if stoving is carried out below the denaturation temperature of an organic material, or above the conversion temperature of a precursor when the liquefied organic solvent of low volatility has the boiling point below the transformation temperature of an organic material, or the conversion temperature to the organic material of a precursor, rattlingly, there will be nothing and the thing which give thermal damages, such as decomposition and transformation, to an organic material and which is completely done for the dryness removal of the remains solvent will become possible. Therefore, degradation of the electrical property accompanying a remains solvent can be prevented. Furthermore, in the ordinary temperature in a solvent, when the liquefied organic solvent of low volatility has the boiling point below the melting point of an organic material, degradation of an electrical property can be prevented completely.

[0071] Moreover, when an organic layer consists of a multilayer cascade screen, it becomes possible to carry out full removal of the remains solvent on low heating conditions more by making the boiling point of an organic solvent below into low temperature most among the transformation temperature of the organic material which forms each class, or the conversion temperature of a precursor. Moreover, it sets using the coating liquid of this invention to the manufacturing process of an organic Light Emitting Diode display which has a two-layer cascade screen containing at least one layer of organic layers formed by the ink-jet method. It becomes possible to prevent degradation of the electrical property of an element by two-layer [ which touches by stoving ] being mixed by setting below to the melting point of the higher one among the melting points of the organic material which forms two layers which fulfill the above-mentioned conditions and touch the temperature of stoving.

[0072] Moreover, as for the organic Light Emitting Diode display which has the multilayer cascade screen of three or more layers which contains at least one layer for the organic layer formed by the ink-jet method, two or more interfaces which a layer touches exist using the coating liquid of this invention. In this case, among the melting points of the organic material of two layers which touch the temperature of stoving mutually, the melting point of the higher one is compared among the melting point of the higher one, and other melting points of the organic material of two layers which touch mutually, and it becomes possible to prevent degradation of the electrical property of an element by the layer which touches by setting it as the temperature below the low melting point most being mixed.

[0073] As mentioned above, it becomes possible to solve problems, such as blinding in degradation of the electrical property by the shape of surface type which had become a problem on the organic Light Emitting Diode display which was produced using the conventional ink-jet method according to this invention, the interface formed inside a layer, and the remains solvent, and the nozzle of an ink jet printer, and an organic Light Emitting Diode display with the outstanding electrical property can be manufactured cheaply easily.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

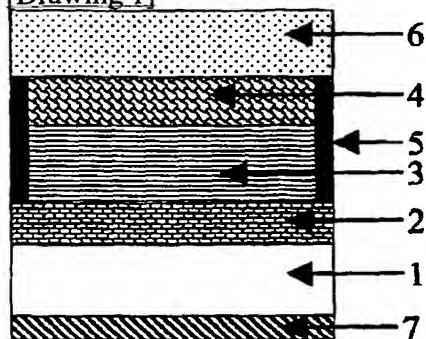
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

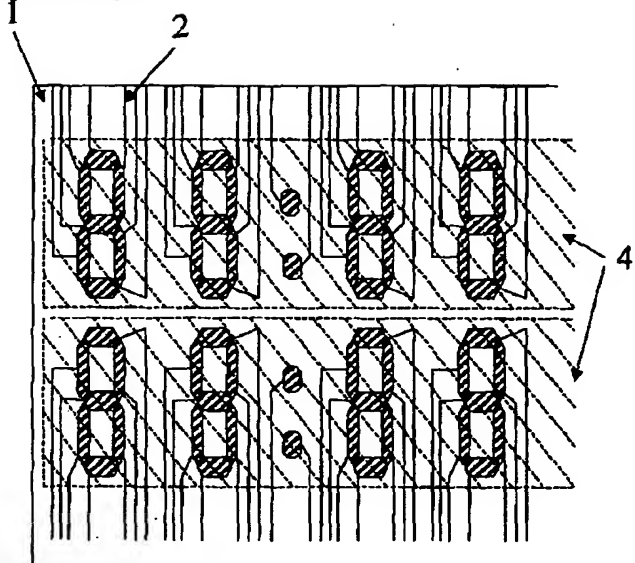
DRAWINGS

---

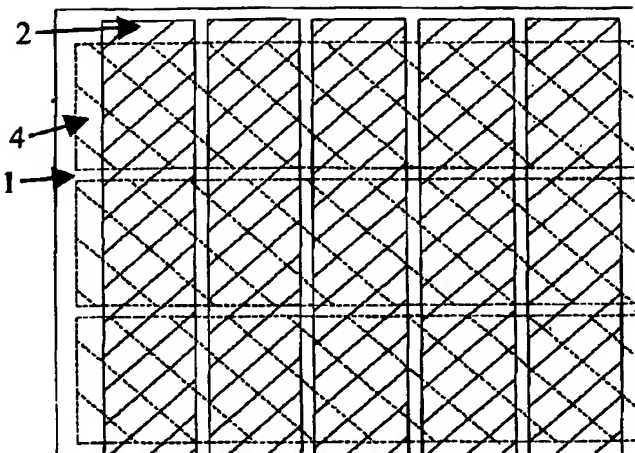
[Drawing 1]



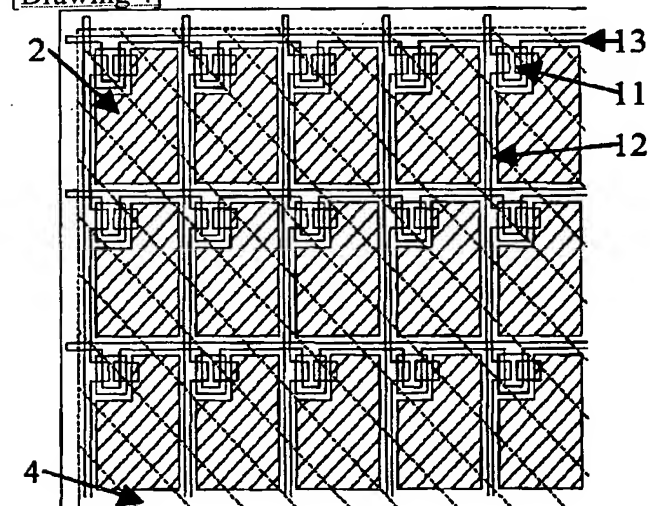
[Drawing 2]



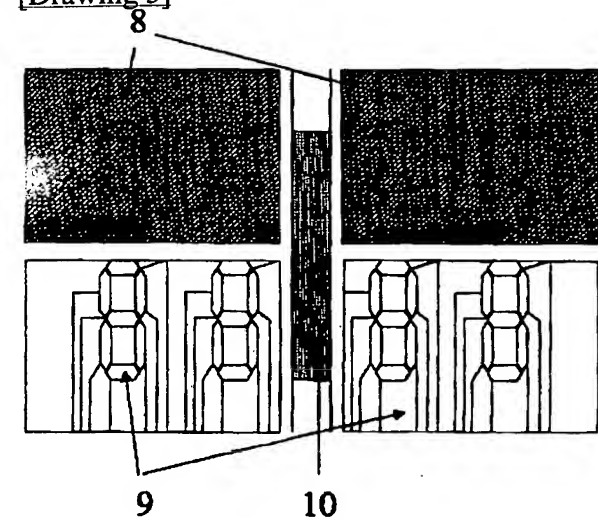
[Drawing 3]



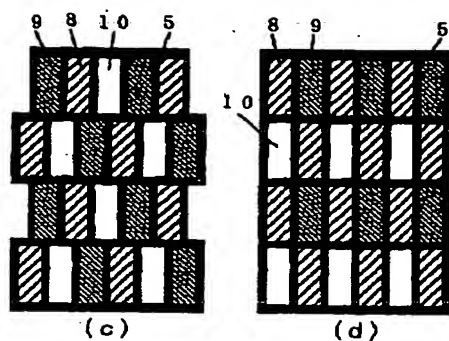
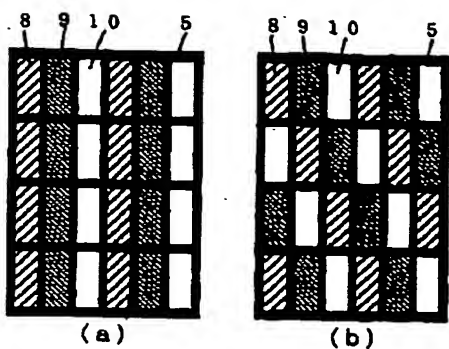
[Drawing 4]



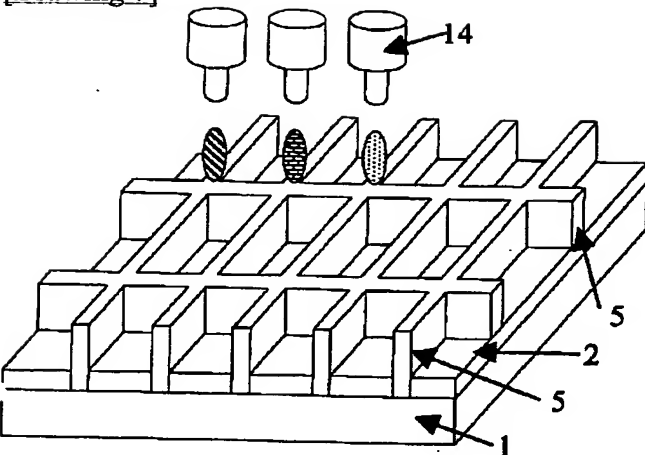
[Drawing 5]



[Drawing 6]

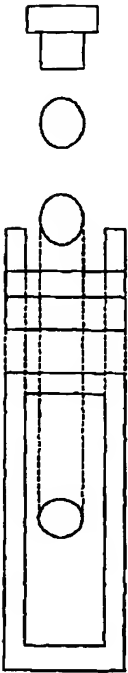


[Drawing 7]



[Drawing 8]





[Drawing 9]

